

(13) DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- (22) Date de dépôt 9 mai 1972, à 16 h 7 mn.
(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 52 du 29-12-1972.
(51) Classification internationale (Int. Cl.) C 08 f 1/00//C 08 f 7/00, 19/00.
(71) Déposant : Société dite : MOBIL OIL CORPORATION, résidant aux États-Unis d'Amérique.

Titulaire : *Idem* (71)

- (74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, Ingénieurs-Conseils, 55, rue d'Amsterdam, Paris (8).
(54) Procédé de préparation en suspension d'homopolymères de styrène et de polymères en blocs
en dérivant par catalyse anionique.

(72) Invention de :

- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle : Demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique le
12 mai 1971, n. 142.774 et n. 142.821 au nom de Frederick Charles Schwab.

La présente invention concerne la polymérisation en suspension du styrène par catalyse anionique.

On sait que la majeure partie du polystyrène cristallin fabriquée à ce jour est obtenue par amorçage radicalaire par un procédé discontinu ou continu. L'inconvénient principal de ces procédés est qu'ils sont longs, c'est-à-dire que des durées réactionnelles prolongées conduisent à des produits ayant une teneur élevée en oligomères et en monomère résiduel. Selon l'invention, on supprime ces inconvénients en utilisant des techniques de polymérisation anioniques formant des produits purs avec des vitesses de conversion très élevées.

Bien que plusieurs brevets aient décrit certaines caractéristiques du procédé de l'invention, aucun n'a suggéré la combinaison des facteurs conduisant au procédé de l'invention. Par exemple, le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 041 312 décrit un procédé de polymérisation anionique conduit dans un solvant dissolvant le polymère. Dans un tel procédé, on doit récupérer le produit en le séparant, par exemple par distillation ou par précipitation en utilisant des quantités importantes d'alcool. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 095 388 décrit la polymérisation de monomères acryliques pour former des dispersions stables des polymères dans un liquide organique. On produit ces dispersions en utilisant des copolymères en blocs ou de greffe dans lesquels un des constituants est un caoutchouc. Dans ce procédé, la fraction de caoutchouc du polymère en blocs est soluble dans le milieu organique dispersif et l'autre constituant est insoluble dans le milieu organique dispersif mais compatible avec le polymère à former. Ce procédé implique l'utilisation de peroxydes catalytiques et des durées réactionnelles relativement longues. Le brevet britannique n° 893 429 décrit une polymérisation en dispersion utilisant un colloïde lyophile et un catalyseur de type peroxy. Dans le cas du styrène, le milieu dispersif est un alcool. Les brevets britanniques n° 1 007 476 et n° 1 008 188 décrivent un agent dispersif partiellement soluble dans le liquide organique et partiellement soluble dans le polymère mais nécessitant des durées prolongées.

L'invention concerne un procédé rapide de polymérisation d'un styrène monomère dispersé dans un milieu de mise en suspension hydrocarboné paraffinique ou monooléfinique en utilisant un catalyseur anionique et un milieu dispersif constitué d'un polymère en blocs qui est vitreux à la température ordinaire, ne comporte pas d'insaturation et a une température de transition vitreuse supérieure à 50°C.

L'invention concerne également la polymérisation ultérieure du polystyrène obtenu dans laquelle on poursuit la réaction initiale de polymérisation en ajoutant d'autres monomères. Les polymères ainsi obtenus peuvent être des polymères en blocs ou des polymères de greffe.

5 Le styrène monomère qu'on polymérise selon le procédé de l'invention est un styrène non polaire qui peut comporter des substituants méthyles. On ne peut utiliser dans ce procédé par catalyse anionique des styrènes ayant des groupes polaires tels que des substituants chloro. Les monomères de styrène utilisés dans l'invention sont le styrène, le p-méthyl-
10 styrène et l' α -méthylstyrène. On peut utiliser dans l'invention un monomère unique ou deux monomères ou plus.

Les catalyseurs anioniques appartiennent fondamentalement à deux catégories. Une de ces catégories est constituée par les monoamorceurs tels que le butyl-lithium, le sec-butyl-lithium, le t-butyl-lithium, l'amyl-
15 lithium et l'éthyl-lithium. L'autre catégorie est constituée de diamorceurs tels que les sels de lithium et de sodium de l' α -méthylstyrène ou du diphenyl-1,1 éthylène. La gamme des concentrations de l'amorceur par rapport à la quantité de styrène réagissante est comprise entre 10^{-1} et 10^{-4} mole d'amorceur pour 100 g de styrène.

20 Le milieu de mise en suspension utilisé dans l'invention ne dissout pas le polymère de styrène. De façon générale, l'agent de mise en suspension est un hydrocarbure paraffinique ou monooléfinique comportant d'environ 4 à environ 7 atomes de carbone qui peut être normal ou ramifié. On ne peut utiliser d'hydrocarbures aromatiques ni d'autres solvants polaires. Des exemples
25 caractéristiques de milieux de mise en suspension sont le butane, le pentane, l'isopentane, l'hexane, l'heptane, le diméthyl-2,2-butane, le butène, le pentène ainsi que des mélanges tels que l'éther de pétrole, le pentane-pentène, l'hexane-hexène. On conduit le procédé de polymérisation de l'invention à des températures comprises entre environ 30 et environ 100°C. La température de
30 polymérisation utilisée dépend en partie de la température de reflux du milieu de mise en suspension. On peut cependant, sans sortir du cadre de l'invention, opérer sous pression pour élever la température de reflux du milieu de mise en suspension.

L'utilisation dans le procédé d'un milieu de mise en suspension relativement volatil tel que le butane, le pentane, l'isopentane, l'hexane ou
35 l'éther de pétrole apporte un avantage complémentaire. Dans ce cas, le milieu de mise en suspension est absorbé dans le polymère formé, ce qui forme un produit pouvant être transformé en mousse.

L'agent dispersif utilisé pour maintenir le polymère en suspension est constitué d'un polymère en blocs non caoutchouteux de type AB ou ABA. Dans l'agent dispersif constitué par le polymère en blocs le segment A dérive du styrène ; le styrène constitue de 10 à 80 % en poids de la totalité du polymère en blocs. Le segment B est un alkylstyrène tel que le tert-butylstyrène, dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse supérieure à 50°C. On utilise généralement entre environ 0,1 et environ 1,0 % en poids d'agent dispersif par rapport au styrène réagissant. Les quantités optimales dépendent de la structure particulière du polymère en blocs utilisé.

Un polymère en blocs dispersif qui s'est révélé particulièrement efficace est un polymère en blocs de styrène et de tert-butylstyrène. Il est efficace lorsqu'il contient de 10 à 80 % de styrène. Ce polymère en blocs est particulièrement préférable aux dispersifs caoutchouteux de l'art antérieur car des concentrations très faibles sont efficaces. De plus, les nouveaux dispersifs n'abaissent pas la température de ramollissement du polystyrène et ne favorisent pas la dégradation par oxydation comme cela est parfois le cas des polymères diéniques en blocs. L'exemple suivant illustre un polymère en blocs de ce type.

EXEMPLE 1

Dans un récipient réactionnel muni d'un réfrigérant à reflux et d'un dispositif d'agitation, on ajoute 21 ml de tert-butylstyrène et 375 ml de benzène. On dégaze cette solution en créant le vide, puis on remplace l'atmosphère par de l'azote. On répète plusieurs fois cette opération pour obtenir un bon dégazage. On fait persister un faible courant d'azote pendant la réaction de polymérisation. On ajoute 1,9 ml de sec-butyl-lithium 0,5 M pour amorcer la réaction et on élève la température à 75°C. On poursuit la polymérisation pendant 45 minutes. A ce moment, on ajoute 64 ml de styrène monomère purifié au réacteur et on laisse la polymérisation se poursuivre pendant encore 30 minutes. On sépare le polymère en blocs de la solution par précipitation dans le méthanol. La réaction forme 74 g d'un polymère en blocs contenant 75 % en poids de styrène. Le poids moléculaire de ce polymère en blocs figure dans le tableau I.

EXEMPLES 2 à 6

En reprenant le mode opératoire de l'exemple 1, on prépare d'autres polymères en blocs de tert-butylstyrène et on détermine leur poids moléculaire. Les résultats figurent dans le tableau I.

T A B L E A U I

Exemples	tert-butylstyrène (%)	styrène (%)	poids moléculaire x 10 ⁻³ (g par mole)
1	25	75	80
2	90	10	98
3	85	15	98
4	80	20	98
5	75	25	80
6	50	50	80

Les exemples suivants illustrent le procédé de polymérisation de l'invention.

EXEMPLE 7

On dissout 0,01 g du polymère en blocs de l'exemple 1 dans 10 g de styrène monomère sous atmosphère d'azote et on ajoute 50 ml d'hexane. Le polymère en blocs précipite sous forme d'une émulsion stable. On chauffe l'hexane à sa température de reflux (68°C) et on ajoute 0,25 mmole de sec-butyl-lithium. La solution se colore immédiatement en rouge et on note une légère élévation de la température de reflux due au caractère exothermique de la polymérisation. La chaleur de polymérisation est dissipée par le solvant à reflux. En environ 12 à 15 secondes après l'amorçage, le polystyrène vivant précipite dans l'hexane sous forme d'une suspension stable finement divisée. Au bout d'environ 15 minutes, on ajoute quelques gouttes de méthanol pour faire cesser la polymérisation. La coloration rouge du polymère disparaît immédiatement. On filtre alors la suspension, on la sèche et on la pèse. On obtient une conversion du monomère d'environ 95 %.

EXEMPLES 8 à 16

En reprenant le mode opératoire de l'exemple 7, on conduit d'autres essais de polymérisation du styrène en utilisant les divers agents dispersifs du tableau I qui figurent entre parenthèses dans le tableau II. Le tableau II, ci-après indique les conditions et les résultats des exemples 7 à 16.

On compare les propriétés physiques du polystyrène de l'exemple 16 à un polystyrène classique du commerce préparé de façon habituelle. Les valeurs figurent dans le tableau III. La comparaison est favorable au polystyrène de l'exemple 16.

T A B L E A U I I I

	<u>exemple 16</u>	<u>Produit du commerce</u>
Module de traction (bars)	21 800	22 800
Limite élastique	néant	néant
5 Résistance à la traction (bars)	434	586
Allongement %	5	5
Viscosité spécifique réduite	0,49	0,84
Résistance au choc (N.m/2,54 cm d'entaille)	0,35	0,59
10 Essai Vicat, °C	104	104
Indice de fluidité	20,4	3,1
Mp (moyenne en poids du poids moléculaire)	124 000	226 000
15 Mn (moyenne en nombre du poids moléculaire)	86 500	73 000
Mp/Mn	1,44	2,7
Styrène résiduel, %	0,03	0,06

- On peut transformer les homopolymères de styrène ainsi obtenus en copolymères en ajoutant un autre monomère. L'homopolymère de styrène a des
- 20 extrémités anioniques et on peut l'utiliser pour former des polymères en blocs par addition d'autres monomères et polymérisation anionique. D'autre part, on peut préparer des copolymères de greffe en ajoutant comme modificateur du divinylbenzène dans des conditions de polymérisation anionique, en arrêtant la polymérisation anionique et en greffant un second monomère. On peut con-
- 25 duire la greffe par amorçage radicalaire ou cationique ou en utilisant un catalyseur de type Ziegler-Natta.

Les préparations des copolymères en blocs et des copolymères de greffe vont maintenant être envisagées.

1. Polymères en blocs obtenus par polymérisation en suspension.

- 30 Le polystyrène obtenu par polymérisation en suspension contient des extrémités anioniques actives et on peut l'utiliser pour former des polymères en blocs. Dans cette modification, on n'arrête pas la polymérisation initiale en suspension et on poursuit la polymérisation en ajoutant d'autres monomères qui subissent une polymérisation par catalyse anionique.

- 35 Les monomères qu'on peut polymériser par catalyse anionique sont connus et on peut citer par exemple la vinyl-2 pyridine, la vinyl-4-pyridine, l'oxyde d'éthylène, le méthacrylonitrile, l'acrylonitrile, l'isoprène, le butadiène, le diméthylbutadiène, le vinylnaphtalène et le vinylbiphényle.

Dans cette polymérisation en blocs qui constitue une modification de procédé de polymérisation primaire en suspension, on poursuit simplement la polymérisation en suspension sans arrêter la réaction de polymérisation. Par conséquent, les conditions utilisées dans le procédé de formation en suspension des polymères en blocs peuvent être les mêmes que celles utilisées

EXEMPLE 17

On conduit une polymérisation en suspension du styrène comme décrit dans l'exemple 7, si ce n'est qu'on n'arrête pas la polymérisation en ajoutant du méthanol. Au contraire, après 10 minutes, on ajoute 2 g de vinyl-2 pyridine purifiée à la suspension et on laisse la réaction se poursuivre à reflux pendant encore 30 minutes. Ensuite, on ajoute quelques gouttes de méthanol pour arrêter la polymérisation. La coloration rouge brunâtre de l'anion vinylpyridine disparaît immédiatement. On filtre alors la suspension et on la sèche. La conversion est pratiquement quantitative. L'analyse élémentaire du polymère en blocs est la suivante : C = 90,31 % ; H = 7,58 % ; N = 2,18 % (théorique C = 90,29 % ; H = 7,52 % ; et N = 2,19 %).

EXEMPLE 18

On introduit des blocs d'oxyde d'éthylène en faisant barboter de l'oxyde d'éthylène gazeux dans la suspension active de polystyrène (comme dans l'exemple 17) pendant une durée de 60 minutes à 68°C. L'addition de l'oxyde d'éthylène supprime immédiatement la coloration rouge de la suspension active. Après 60 minutes, on arrête l'introduction du gaz, on recueille la suspension de polymère et on la sèche sous forme d'une poudre coulant librement.

EXEMPLE 19

A 10 g d'une suspension active (comme dans l'exemple 17), on ajoute 0,25 g de N,N-diéthylacrylamide. La coloration rouge de la suspension active disparaît par formation d'anion acrylamide incolore. Après 10 minutes à 68°C, on arrête la réaction en ajoutant quelques gouttes d'acide acétique. On recueille le polymère et on le sèche. L'analyse infrarouge du polymère montre la présence d'un pic carbonyle important attribuable au N,N-diéthylacrylamide.

EXEMPLE 20

On ajoute 1,4 g d'isoprène à 10 g d'une suspension active de polystyrène (comme dans l'exemple 17) à la température ordinaire. La coloration rouge de la suspension disparaît pour être remplacée par la coloration jaune-vert de l'anion isoprényle. On poursuit la polymérisation pendant 3 heures

à cette température sous atmosphère d'azote. On arrête la réaction avec une goutte de méthanol, on filtre le polymère et on le sèche. Pendant la polymérisation de l'isoprène, une suspension fine coulant librement persiste.

EXEMPLE 21

5 On reprend le mode opératoire de l'exemple 17, si ce n'est qu'on utilise 3 g d'acrylonitrile au lieu de vinyl-2-pyridine comme monomère générateur de blocs. On transforme en mousse les perles du polymère greffé par l'acrylonitrile en les chauffant puis on les hydrolyse pour former des perles de polyélectrolyte en mousse.

10 Les perles de polyélectrolyte en mousse ainsi obtenues peuvent être utilisées dans le conditionnement des sols pour modifier les sols argileux imperméables en rompant la structure du gel et en rendant ces sols plus faciles à travailler et plus productifs. Ces produits ont d'autres utilisations potentielles comme additifs des boues de forage, polyélectrolytes échangeurs
15 d'ions, agents retardant l'évaporation et agents de nettoyage des déversements d'huile. Même en l'absence de transformation en mousse, les polymères en blocs décrits améliorent l'affinité du polymère de styrène vis-à-vis des colorants.

2. Polymères de greffe.

20 Si l'on désire former un polymère de greffe, c'est-à-dire si on désire ajouter un monomère non polymérisable par des catalyseurs anioniques à l'homopolymère de styrène, on doit modifier cet homopolymère avant de greffer le monomère. On réalise cette modification en ajoutant comme modificateur un divinylbenzène. Ce modificateur est de préférence le p-divinylbenzène
25 ou bien le m-divinylbenzène ou des mélanges de p et de m-divinylbenzènes et des dérivés méthyle-substitués du p ou du m-divinylbenzène. On utilise de faibles quantités de divinylbenzène modificateur, par exemple de 0,5 à 1 g/100 g de polystyrène.

Généralement, on conduit la modification en utilisant la suspension
30 de polystyrène contenant encore le catalyseur anionique. En général, on conduit la modification dans les mêmes conditions de durée et de température que dans la polymérisation anionique en suspension du styrène réagissant.

On conduit la greffe du polystyrène modifié en utilisant un amorceur radicalaire, un système catalytique à coordination de type Ziegler-Natta ou
35 un amorceur cationique. On peut conduire la greffe en utilisant la suspension utilisée pour préparer le polystyrène modifié. Sinon, on peut séparer le polymère de la suspension et le remettre en suspension dans d'autres hydrocarbures paraffiniques ou oléfiniques.

Bien qu'on puisse utiliser un amorceur radicalaire quelconque, on préfère utiliser un composé peroxy activé à des températures relativement basses. Des exemples caractéristiques d'amorceurs peroxy sont le peroxyde de benzoyle, le peroxydipivalate de tert-butyle, le peroxyde de tert-butyle et le peroxyde de dicumyle. La proportion d'amorceur radicalaire utilisée est généralement comprise entre 0,1 g et 2 g pour 100 g de polystyrène.

Le catalyseur à coordination de type Ziegler-Natta qu'on peut utiliser dans la greffe est constitué d'au moins deux composants, l'un étant un composé d'un métal de transition des groupes IV-A, V-A, VI-A et VIII de la classification périodique des éléments, sous une forme valentielle réduite et l'autre étant un composé organo-métallique d'un métal des groupes II et III de la classification périodique des éléments. La classification périodique des éléments à laquelle il est fait ici référence est celle publiée dans Journal of Chemical Education, volume 16, page 409 (1939).

Parmi les composés métalliques de transition réductibles qu'on peut utiliser dans l'invention figurent les métaux lourds, des composés minéraux tels que des halogénures, des oxyhalogénures, des halogénures complexes, des hydroxydes et des composés organiques tels que des alcoolates, des acétates, des benzoates, des acétylacétonates, des métaux des groupes IV-A, V-A, VI-A et VIII de la classification périodique des éléments. Ces métaux comprennent le titane, le zirconium, l'hafnium, le thorium, l'uranium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène et le fer.

L'autre composant du système catalytique est constitué d'au moins un composé organo-métallique d'un métal des groupes II et III. Ces composés comportent au moins un radical hydrocarboné tel qu'un radical alkyle, cycloalkyle, aralkyle, alkaryle ou arylyle fixé au métal par un atome de carbone. Les autres substituants du composé organo-métallique peuvent être des radicaux hydrocarbonés, des radicaux halogénés, alcoxy, amino, un atome d'hydrogène, etc. ou une de leurs combinaisons. Des exemples non limitatifs des composés organo-métalliques sont l'aluminium-triéthyle, l'aluminium tripropyle, le zinc-dipropyle, l'aluminium-triisobutyle, le magnésium-diéthyle, le chlorure d'aluminium-diphényle, le zinc-cyclohexyl-éthyle, le bromure d'aluminium-diéthyle, le chlorure d'aluminium-diéthyle, l'iodure d'aluminium-diéthyle, le chlorure de zinc-éthyle, le chlorure de magnésium-propyle, le chlorure d'aluminium-dipropyle, le chlorure d'aluminium-dioctyle, l'hydruure d'aluminium-diisobutyle, le dihydruure d'aluminium-phényle, l'hydruure d'aluminium-cyclohexylbrome, l'hydruure d'aluminium-dipropyle, l'hydruure de zinc-propyle, l'hydruure

de magnésium-éthyle et le méthoxyaluminium-diéthyle. On peut utiliser des mélanges de deux ou plus de ces composés organo-métalliques.

Pour activer le composé de métal de transition réduit (tel que le trichlorure de titane) par un composé organo-métallique (tel que le chlorure d'aluminium-diéthyle) on peut utiliser des rapports variables. Ainsi, le rapport molaire de ces deux composants (par exemple Al/Ti) peut être compris entre 3 et 100 moles du composé organo-métallique par mole de composé de métal de transition réduit. On trouvera une description plus détaillée de ces catalyseurs dans divers brevets, et en particulier dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 362 940.

L'amorceur cationique peut être un catalyseur Ziegler-Natta comme précédemment indiqué ou simplement le composé organo-métallique ou un catalyseur de Friedel-Crafts tel que le chlorure d'aluminium, le bromure d'aluminium ou le trifluorure de bore. La différence principale entre le catalyseur Ziegler-Natta et le catalyseur cationique est leur type de fonctionnement. Ainsi, par exemple, la catalyse de l'isobutylène est cationique.

Comme il est évident pour l'homme de l'art, on peut greffer selon l'invention une grande diversité de monomères selon la nature des propriétés qu'on désire apporter à la molécule de polymère. Les monomères peuvent être constitués de molécules polaires telles que par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le chlorure de vinylidène, les fluorures de vinyle et similaires. Le monomère peut également être une oléfine comportant de 2 à 10 atomes de carbone telle que l'éthylène, le propylène, le butène-1, l'isobutylène, l'amyène, l'hexène, l'octène ou le décène.

La modification de l'homopolymère de styrène est illustrée par l'exemple suivant.

EXEMPLE 22

Lorsque la polymérisation anionique en suspension décrite dans l'exemple 7 est achevée, on ajoute 0,054 g de p-divinylbenzène et on poursuit la réaction en suspension à reflux pendant encore 5 minutes. On arrête alors la réaction en ajoutant une petite quantité de méthanol, ce qui forme un polystyrène modifié comportant environ 2 molécules de p-divinylbenzène par chaîne de polymère.

Les exemples 23 à 26 ci-après illustrent le stade de greffage par utilisation du polymère de styrène modifié de l'exemple 22.

EXEMPLE 23

A une suspension de polystyrène préparée comme décrit dans l'exemple 22, on ajoute 2 g d'acide acrylique et 0,4 g de peroxyde de benzoyle.

On chauffe la suspension à 70°C pendant 60 minutes et on achève la réaction en versant la suspension dans une grande quantité de méthanol. On sépare le produit greffé que l'analyse montre constitué d'environ 17 % en poids d'acide acrylique greffé.

5 EXEMPLE 24

 A une suspension de polystyrène préparée comme décrit dans l'exemple 23, on ajoute à la température ordinaire, 15 ml de chlorure de vinylidène et 0,5 ml de peroxy-pivalate de tert-butyle. On élève alors la température à 60°C et on laisse la polymérisation se poursuivre pendant 10 3 heures. On recueille le polymère greffé obtenu que l'analyse montre constitué de 6,3 % en poids de chlorure de vinylidène.

EXEMPLE 25

 On prépare 5 g de polystyrène comme dans l'exemple 23 et on les sépare de la suspension d'hexane, puis on les met en suspension dans 15 20 ml de butène-1. On ajoute à la suspension 0,3 ml de chlorure d'aluminium-diéthyle et 0,20 ml de vanadate de triméthylsilyle. Le rapport atomique de l'aluminium au vanadium est de 50. On introduit de l'éthylène sous une pression de 0,68 bars. On règle ensuite la pression à 2,1 bars avec de l'hydrogène et on porte finalement la pression du réacteur à 8,9 bars avec de l'éthylène. On 20 laisse la polymérisation se poursuivre pendant 30 minutes à 0°C. On sépare le produit et on l'extraie par l'hexane dans un extracteur de Soxhlet en obtenant 5,7 g de copolymère de greffe insoluble dans l'hexane et 1,9 g de copolymère d'éthylène et de butène soluble dans l'heptane.

EXEMPLE 26

25 On met en suspension dans l'isobutylène à - 80°C, 5 g de polystyrène produits comme dans l'exemple 23 et séparés de la suspension dans l'hexane. On ajoute 0,5 ml de chlorure d'aluminium-diéthyle à 24 % et 5 mg de vanadate de triméthylsilyle. Le rapport atomique de l'aluminium au vanadium est de 35. On laisse la polymérisation se poursuivre pendant une 30 heure à -80°C. Le rendement total en polymère est de 6,8 g.

 Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs, sans sortir du cadre de l'invention.

T A B L E A U II

Exemples	styrène g	agent dispersif (tableau I) g	amorceur mmole	milieu ml	conditions de polymérisation t, mm/T°C	rendement %	moyenne en nombre du poids molécu- laire x 10 ⁻³ g/mole	moyenne en poids du poids molécu- laire/moyenne en nombre du poids molé- culaire
7	10	0,02 (1)	0,25	50	15 68	95	-	-
8	10	0,01 (6)	0,25	50	15 68	95	-	-
9	10	0,01 (5)	0,25	50	15 68	95	-	-
10	10	0,1 (2)	0,25	100	15 68	-	-	-
11	10	0,1 (3)	0,25	100	15 68	-	-	-
12	10	0,1 (4)	0,25	50	6 68	87	25,7	1,3
13	20	0,1 (4)	0,25	50	6 68	97	-	-
14	10	0,1 (4)	0,25	50	0,25 98	25	14,5	1,3
15	10	0,1 (4)	0,15	50	6 68	73	-	-
16	10	0,08 (5)	0,10	50	30 68	~ 100	86,5	1,4

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de préparation d'un polymère de styrène par polymérisation anionique à une température de 30 à 100°C, caractérisé en ce qu'on conduit la polymérisation en présence d'un milieu de mise en suspension hydrocarboné paraffinique ou monooléfinique et d'un polymère en blocs dispersif de type
5 AB ou ABA dans lequel le monomère A est un styrène et le monomère B un styrène substitué dont l'homopolymère est vitreux à la température ordinaire et ne comporte pas d'insaturation, en poursuivant éventuellement la polymérisation avec un second monomère.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le styrène
10 monomère est un styrène non polaire, de préférence constitué du styrène ou du méthylstyrène.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le monomère B a un polymère ayant une température de transition vitreuse supérieure à 50°C et est de préférence le tert-butyl-
15 styrène.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le milieu hydrocarboné de mise en suspension est l'hexane.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on poursuit la polymérisation en conditions anioniques pour
20 former un polymère en blocs.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le second monomère est la vinyl-2 pyridine, le N,N-diéthylacrylamide, l'isoprène ou l'acrylonitrile.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on modifie le polymère de styrène de préférence avec un
25 divinylbenzène modificateur puis qu'on le greffe avec un monomère de greffe, de préférence en suspension.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on conduit la modification dans des conditions de polymérisation anioniques et on
30 conduit la greffe avec un amorceur radicalaire ou cationique ou un catalyseur de Ziegler-Natta.
9. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que l'agent modificateur est le p-divinylbenzène.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que le monomère de greffe est l'acide acrylique, le chlorure
35 de vinylidène, l'éthylène ou l'isobutène.

THIS PAGE BLANK (USPTO)